

2. Klumpp D.A., Beauchamp P.S., Sanchez G.V.Jr. et al. // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. P. 5821.

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования СамГТУ "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов"

ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ

Шамсутдинова Ф.Г., Ильин А.В., Фатхутдинов А.Р., Салин А.В.

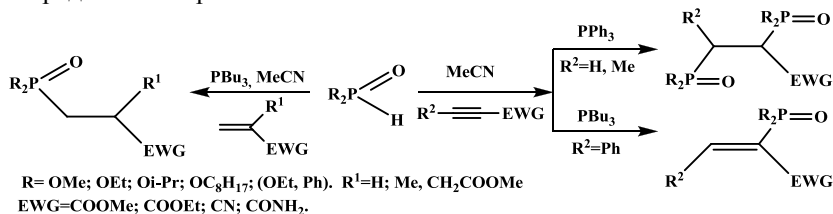
Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Третичные фосфины в настоящее время находят все большее применение в органокатализе. В данной работе изучено фосфин-катализируемое присоединение гидрофосфорильных соединений по кратным связям активированных алкенов и алкинов. Продуктами данной реакции являются соединения с новой связью фосфор-углерод, представляющие интерес для промышленности и медицины.

В настоящей работе были изучены реакции диалкилфосфитов и фосфонитов с различными активированными алкенами, катализируемые третичными фосфинами. Показано, что каталитическая активность третичных фосфинов значительно превышает таковую для нуклеофильных третичных аминов, таких как DABCO и DBU. В ацетонитриле в присутствии трибутилфосфина данные реакции протекают при комнатной температуре и приводят к продуктам присоединения с высокими выходами. Оптимизированы условия проведения реакций, изучено влияние заместителей при атоме фосфора и кратной связи активированного алкена. Так, менее кислый диизопропилфосфит уступает по реакционной способности диметил- и диэтилфосфитам. В случае бис(2-этилгексил)фосфита, содержащего длинные алкоксильные заместители у атома фосфора, снижения реакционной способности не наблюдалось. Это указывает на то, что на протекание реакции большее влияние оказывает кислотность Р-Н протона, чем стерический эффект заместителей при атоме фосфора. Предложенный подход может применяться для синтеза диметил-3-амино-3-оксипропилфосфоната, прекурсора антипирена Pyrovatex CP.

При использовании этилового эфира бензилпропиоловой кислоты в качестве субстрата в присутствии трибутилфосфина был получен

продукты α -присоединения гидрофосфорильных соединений по $C\equiv C$ связи, свидетельствуя об изменении направления присоединения по сравнению с классическими реакциями Михаэля. Данная реакция явилась первым примером подобного присоединения в ряду производных непредельных карбоновых кислот.



При проведении реакций диэтилфосфита с метилпропиолатом и метилтетролатом в присутствии трифенилфосфина оказалось, что независимо от молярного соотношения реагентов всегда образуется продукт вицинального присоединения двух молекул диалкилфосфита. Вероятнее всего, в этих случаях присоединение первой молекулы диалкилфосфита происходит по α -положению алкина, аналогичное реакции с участием эфира фенилпропиоловой кислоты. Образовавшийся бис-активированный алкен затем быстро присоединяет вторую молекулу фосфита. Данный механизм объясняет, почему бис-фосфорилирование протекает с образованием продукта вицинального присоединения, а не геминального.

СИНТЕЗ ЭПОКСИЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Зейналов С.Б., Шарифова С.К., Гусейнов Э.Р., Абдуллаева Ф.А.

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана

AZ-1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

Эпоксидные соединения находят большое практическое применение в народном хозяйстве в качестве стабилизаторов инсектицидов, эмульгаторов, коагулянтов, пенопластов, в текстильной, целлюлозной, электронной и других отраслях промышленности. Эпоксиды кислот могут быть использованы в качестве компонентов лакокрасочных, клеевых и других полимерных композиций [1].

Синтезированы дизамещенные хлоргидриновые эфиры 4-сульфо-2-гидроксibenзойной и 4-амино-2-гидроксibenзойной кислот [2].

При мольном соотношении КОН к дизамещенным хлоргидриновым эфирам (I а,б) получены диэпоксиды 4-сульфо-2-гидроксibenзойной и 4-амино-2-гидроксibenзойной кислот (II а,б):